

#6  
 PUB. NO.: 61-234070 [JP 61234070 A]  
 PUBLISHED: December 15, 1986 (19861215)  
 INVENTOR(s): SHISHIKURA RIICHI  
 KONUMA HIROSHI  
 SAKAI TOSHIYUKI  
 NAKAMURA HIDENORI  
 TAKEUCHI MASATAKA  
 KOBAYASHI MASAO  
 APPLICANT(s): SHOWA DENKO KK [000200] (A Japanese Company or Corporation),  
 JP (Japan)  
 HITACHI LTD [000510] (A Japanese Company or Corporation), JP  
 (Japan)  
 APPL. NO.: 60-125116 [JP 85125116]  
 FILED: June 11, 1985 (19850611)

## ABSTRACT

PURPOSE: To obtain a secondary battery with high energy density by forming an electrolyte with a specified alkali metal salt and mixture solvent.

CONSTITUTION: A electrolyte consists of an alkali metal salt indicated in the formula (1) or (2) and a mixture solvent of phosphate ester indicated in the formula (3) and ether family compound, and the content of phosphate ester is limited to -5-30vol%. The concentration of alkali metal salt is 0.5-5mol/l, preferably 1.0-2.5mol/l which is a range of high conductivity. The polymerization of aniline or aniline derivative is performed by anodic oxidation at a current density of 0.01-50mA/cm(sup 2) and an electrolytic voltage of 1-300V. A secondary battery having large energy density, flat discharge voltage, and low self discharge is obtained.

1/7/3

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO &amp; JAPIO. All rts. reserv.

#5  
 02013277 \*\*Image available\*\*  
 NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

PUB. NO.: 61-227377 [JP 61227377 A]  
 PUBLISHED: October 09, 1986 (19861009)  
 INVENTOR(s): SHISHIKURA RIICHI  
 KONUMA HIROSHI  
 KOBAYASHI MASAO  
 APPLICANT(s): SHOWA DENKO KK [000200] (A Japanese Company or Corporation),  
 JP (Japan)  
 HITACHI LTD [000510] (A Japanese Company or Corporation), JP  
 (Japan)  
 APPL. NO.: 60-068553 [JP 85685553]  
 FILED: April 02, 1985 (19850402)

## ABSTRACT

PURPOSE: To produce a high-performance nonaqueous secondary battery which exhibits good charge-and-discharge reversibility and has a long cycle life, high energy density, a very low self discharge rate and good thermal stability by using a liquid electrolyte which is composed of a special alkali metal salt and a mixture solvent composed of a phosphoric ester and an ether-system compound in a given ratio.

CONSTITUTION: As compared to a secondary battery where propylene carbonate or tetrahydrofuran is used alone, a nonaqueous secondary battery where electrolyte represented by formula (1) or (2) is dissolved in an organic solvent consisting of a mixture solvent prepared by mixing a phosphoric ester represented by formula (3) and an ether-system compound in a given ratio has the following advantages: (i) high energy density, (ii) good flatness of the voltage, (iii) minimal self discharge, (iv) long repetition life, (v) exhibiting special properties at low temperatures and (vi) good thermal stability. Due to its small weight, small size and high energy density, this battery can be advantageously used for portable

specific phosphate compound as the organic solvent of an electrolyte.

CONSTITUTION: A phosphate compound represented by the following general formula is used as the organic solvent of an electrolyte. A thermal composition material such as polyacrylonitrile can be recommended as high polymer compounds with a conjugated double bond in a principal chain to be used, but are not restricted. The high polymer compound with the conjugated double bond in the principal chain can be recommended. Either chemical or electrochemical doping can be recommended as the doping method of a dopant into the high polymer compound (conjugated high polymer compound) with the conjugated double bond in the principal chain.

?B 352

23jul03 06:19:41 User382308 Session D4507.3

\$2.59 0.237 DialUnits File347

\$8.00 5 Type(s) in Format 7

\$8.00 5 Types

\$10.59 Estimated cost File347

DLGNET 0.066 Hrs.

\$10.59 Estimated cost this search

\$11.18 Estimated total session cost 0.475 DialUnits

File 352:Derwent WPI 1963-2003/UD,UM &UP=200346

(c) 2003 Thomson Derwent

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

8424-5H

⑭ 公開 昭和61年(1986)10月9日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 非水系二次電池

⑯ 特 願 昭60-68553

⑰ 出 願 昭60(1985)4月2日

⑱ 発 明 者 野々倉 利一 横浜市神奈川区入江1-15-312  
 ⑲ 発 明 者 小 沼 博 横浜市磯子区汐見台3丁目2  
 ⑳ 発 明 者 小 林 征男 相模原市高根2-10-3  
 ㉑ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
 ㉒ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地  
 ㉓ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

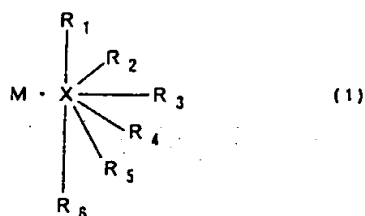
明 細 書

1. 発明の名称

非水系二次電池

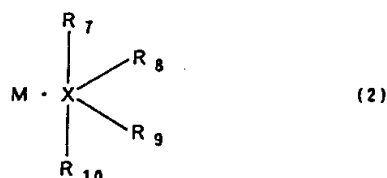
2. 特許請求の範囲

アルカリ金属、アルカリ金属合金、導電性高分子、固態化合物またはそれらの複合体を負極活性物質とする二次電池において、電解液が下記の一般式(1)または(2)

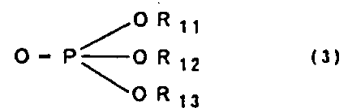


(式中、Mはアルカリ金属、Xは周期律表第Ⅴa族の元素を示し、 $R_1 \sim R_6$ は異なっても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル

基を示す。)



(式中、Mはアルカリ金属、Xは周期律表第Ⅴa族の元素を示し、 $R_7 \sim R_{10}$ は異なっても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)で表わされるアルカリ金属塩と、下記の一般式(3)



(式中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は水素原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。

但し、 $R_{11} \sim R_{13}$ は同時に水素原子であることではない。)

で表わされるリン酸エステルとエーテル系化合物の混合溶媒とからなり、かつ混合溶媒はリン酸エステルを5～30容重%含有することとを特徴とする非水系二次電池。

### 3. 発明の詳細な説明

#### [産業上の利用分野]

本発明は、エネルギー密度が高く、充放電の可逆性が良好であり、自己放電率が極めて低く、かつ低温特性及び熱安定性のすぐれた高性能非水系二次電池に関する。

#### [従来の技術及び発明が解決しようとする問題点]

現在、汎用されている二次電池には、鉛蓄電池、 $Ni/Cd$ 電池等がある。これらの二次電池は、単セルの電池電圧がせいぜい2.0V程度であり、一般には水溶液系電池である。近年、電池電圧を高くとることができる二次電池として、 $Li$ を負極に用いた電池の二次電池化の研究が盛んに行なわれている。

また、負極活物質として、アルカリ金属や $Li/A$ のごとき、アルカリ金属合金の他に主鎖に共役二重結合を有する導電性高分子を用いることも知られている(ジェー・エイチ・カーフマン、ジェー・ダブル・カウファー、エー・ジェー・ビーガー、アール・カーナー、エー・ジー・マクダイアミド、フィジックスレビュー、B26巻、第2327頁(1982年)、J. H. Kaufman, J. W. Kawfer, A. J. Heeger, R. Kaner, A. G. MacDiarmid, phys. Rev., B26, 2327 (1982) )。

この方法で用いられる導電性高分子としては、ポリアセチレンをはじめ、ポリチオフェン、ポリパラフェニレン及びポリピロール等がよく知られている。またグラファイトや他の層状化合物を負極活物質に用いることも知られている。

上記のごとき負極活物質を用いて、二次電池を構成した場合には、その電池の電解液としては、溶液の電気化学的安定範囲が広い非水溶媒を用いることが必要である。しかし、一般に非水溶媒と

$Li$ を電極に用いた場合には、水と $Li$ との高い反応性のため、電解液としては非水系を用いることが必要である。

しかし、 $Li$ を負極活物質として二次電池反応を行なう場合には、充電時に、 $Li^+$ が還元されるときにデンドライトが生じ、充放電効率の低下及び正・負極の短絡等の問題がある。そのため、デンドライトを防止し、負極の充放電効率、サイクル寿命を改良するための技術開発も数多く報告されており、例えばメチル化した環状エーテル系溶媒を電池の電解液の溶媒として用いる方法(ケー・エム・アブラハム等“リチウム バッテリーズ”, ジェー・ビー・カルバノ、編集、アカデミックプレス発行、ロンドン(1983年)、K. M. Abraham et al, in "Lithium Batteries", J. P. Gabano, editor, Academic press, London (1983) )や電解液系に添加物を配合したり、電極自体を $Al$ と合金化することにより、 $Li$ のデンドライトを防止する方法(特開昭59-108281号)等が提案されている。

して用いられているプロピレンカーボネートは、負極においてアルカリ金属カチオンを負極活物質と可逆的に酸化還元させて電池反応を行なう場合には、負極側の電気化学的安定範囲が狭く、結局このような電池には用いることができないという難点を有する(エー・エヌ・ディ、アンド・ビー・ビー・スリバン、ジャーナル・オブ・エレクトロケミカル・ソサイエティー、第117巻、No. 2, 第222頁～第224頁(1970年)、A. N. Dey & B. P. Sullivan, J. Electrochem. Soc., Vol. 117, No. 2, 222 ~ 224 (1970) )。

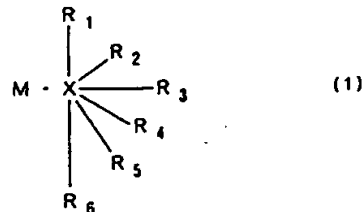
また同様に、従来公知の環状エーテル系溶媒、例えばテトラヒドロフラン、ジオキソラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、及び4-メチル-ジオキソランのような溶媒を単独で用いても、アルカリ金属ととの高い反応性や、その電解液を電気伝導度が低い等の問題があり、高電流(1mA/cm<sup>2</sup>以上)で充放電を行なうことは不可能であり、高エネルギー密度の二次電池を得ることは困難で

ある。

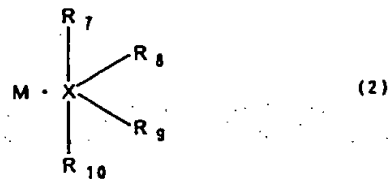
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者は、前記従来法の欠点を解決すべく鋭意検討した結果、特定の電解質と特定の混合溶媒からなる電解液を用いることによって、充放電の可逆性が良好であり、サイクル寿命が長く高エネルギー密度を有し、自己放電率が極めて低く、かつ熱安定性の良好な高性能の非水系二次電池が得られることを発見し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、アルカリ金属、アルカリ金属合金、導電性高分子、脂質化合物またはそれらの混合物を負極活性物質とする二次電池において、電解液が下記の一般式(1)または(2)



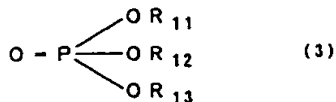
(式中、Mはアルカリ金属、Xは周期律表第Ⅴa族の元素を示し、 $R_1 \sim R_6$ は異なっても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)



(式中、Mはアルカリ金属、Xは周期律表第Ⅴa族の元素を示し、 $R_7 \sim R_{10}$ は異なっても同一でもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素数が

15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。)

で表わされるアルカリ金属塩と、次の一般式(3)



(式中、 $R_{11} \sim R_{13}$ は水素原子、炭素数が15個以下のアルキル基、アリール基、アリル基、アラルキル基またはハロゲン化アルキル基を示す。但し、 $R_{11} \sim R_{13}$ は同時に水素原子であることはない。)

で表わされるリン酸エステルとエーテル系化合物の混合溶媒からなり、かつ混合溶媒はリン酸エステルを5～30容量%含有することを特徴とする非水系二次電池に関する。

〔作用〕

本発明において、アルカリ金属塩と、リン酸エステルとエーテル系化合物とを特定割合で混合したる混合溶媒とからなる電解液を用いた効果は

極めて顕著であり、その作用機構の詳細は明らかではないが、電解質としてのアルカリ金属塩に対して、リン酸エステルとエーテル系化合物からなる混合溶媒が熱的に安定であり、しかも混合溶媒が電解質自体の分解を抑制する効果があり、そしてまた、電解質の混合溶媒への溶解性が良く、電解液の電気伝導度が従来公知の単独溶媒系に比べて高いため本発明の効果が発現するものと考えられる。特に本発明の混合溶媒においてリン酸エステルが混合溶媒の全量に基づいて5容量%から30容量%で用いた場合、電解液の電気伝導度を特異的に高く維持できることも大きな効果をもたらす理由と考えられる。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明で電解質として用いられるアルカリ金属塩は、前記一般式(1)または(2)で表わされるものである。アルカリ金属塩のアルカリ金属カチオンとしては、例えば $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Rb^+$ があげられる。アルカリ金属塩の具体例と

しては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB(ET)}_4$ 、 $\text{LiBPh}_4$ 、 $\text{LiBPh}_3\text{F}$ 、 $\text{LiBPh}_3\text{Cl}$ 、 $\text{NaBF}_4$ 、 $\text{NaB(Bu)}_4$ 、 $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaAsF}_6$ 、 $\text{RbBF}_4$ 、 $\text{RbPF}_6$ 等があげられる。

本発明で用いられる混合溶媒の一方の成分であるエーテル系化合物としては、脂肪族エーテル類、飽和環状エーテル類、芳香族エーテル類があげられる。これらエーテル系化合物の具体例としては、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジオキシエタン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、2, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、2-メチル-テトラヒドロフラン、2, 5-ジメチル-テトラヒドロフラン、2-メトキシ-テトラヒドロフラン、アニソール等があげられる。

また、混合溶媒のもう一方の成分である前記一

般式(3)で表わされるリン酸エステルの具体例としては、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシル、リン酸トリオクチル、リン酸トリス(2-クロロエチル)、リン酸トリス(1, 3-ジクロロ-2-プロピル)、リン酸トリス(2, 3-ジブロムプロピル)、リン酸トリス(4-tert-ブチルフェニル)及びリン酸トリトリル等をあげることができる。

リン酸エステルとエーテル系化合物との混合割合は、リン酸エステルが混合溶媒の全量に基づいて5~30容積%の範囲内であるように混合される。リン酸エステルの混合割合が本発明の範囲外の場合には、電解液の電気化学的安定範囲が狭く、かつ電気伝導度も低いので、性能の良好な電池が得られない。

電解質としてのアルカリ金属塩の濃度は、0.5~5モル/l、好ましくは電気伝導度の高い濃度の1.0~2.5モル/lの範囲内である。電解液は、アルカリ金属塩が混合溶媒に対して完全に溶解し

た状態で用いてもよいし、またアルカリ金属塩が混合溶媒に対して飽和以上の濃度で析出している状態で用いてもよい。かくして得られる電解液は、その電気化学的安定範囲が極めて広い。

本発明において負極活物質として用いられるアルカリ金属としてはLi、Na、K等があげられ、アルカリ金属合金としてはLi/Al、Li/Hg、Li/Zn、Li/Cd等があげられる。また、導電性高分子としてはポリピロール及びピロール誘導体の重合体、ポリチオフェン及びチオフェン誘導体の重合体、ポリキノリン、ポリアセン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン等があげられ、導電化合物としてはグラファイト、 $\text{TiS}_2$ 等があげられる。さらに複合体としては、例えばLi/Al合金と各種導電性高分子との複合体があげられる。ここでいう複合体とは2種以上の成分の均一な混合物、積層体および基体となる成分を他の成分で修飾した修飾体を意味する。

本発明の非水系二次電池に用いられる対極、即ち正極活物質は、本発明の電解液の電気化学的安

定範囲内で可逆的に酸化、還元反応ができる物質なら何れでも用いることができる。正極活物質の代表例としては、例えば本発明で用いる電解質カチオンが可逆的にインターカレートするような $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等の層状化合物や電解質アニオンがドーピング、アンドーピングするようなポリピロール及びピロール誘導体の重合体、ポリアニリン及びアニリン誘導体の重合体、ポリチオフェン及びチオフェン誘導体の重合体、ポリアセチレン等の導電性高分子をあげることができる。これらの正極活物質のうちで好ましいものとしては、 $\text{TiS}_2$ 、ポリピロール、ポリ-3メチルピロール、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリアニリン等があげられる。

本発明の非水系二次電池の電極として用いられる導電性高分子には、当該業者によく知られているように、他の適当な導電材料、例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、金属粉、金属繊維、炭素繊維等を混合してもよい。また、ポリエチレン、炭性ポリエチレン、ポリプロピレン、

ポリテトラフロオロエチレン、エチレン-プロピレン-ターポリマー (EPDM)、スルホン化EPDM等の熱可塑性樹脂で補強してもよい。

本発明においては、必要ならばポリエチレン、ポリプロピレンのごとき合成樹脂製の多孔質膜、天然繊維紙やガラス繊維等を隔膜として用いてもよい。

また、本発明の非水系二次電池において用いられる電極のある種のものは、酸素または水と反応して電池の性能を低下させる場合もあるので、電池は密閉式にして実質的に無酸素及び無水の状態であることが望ましい。

#### 〔発明の効果〕

本発明のリン酸エステルとエーテル系化合物とを特定割合で混合した混合溶媒を電解液の有機溶媒として用いた非水系二次電池は、従来公知のプロピレンカーボネートやテトラヒドロフランを単独で用いた二次電池に比較して、(i)エネルギー密度が大きい、(ii)電圧の平坦性が良好である、(iii)自己放電が少ない、(iv)繰り返し

寿命が長い、(v)低温特性が良好である、(vi)熱安定性が良好である、という利点を有する。

本発明の非水系二次電池は、軽量、小型で、かつ高いエネルギー密度を有するからポータブル機器、電気自動車、ガソリン自動車及び電力貯蔵用バッテリーとして有用である。

#### 〔実施例〕

以下、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

##### 実施例 1

負極にLiとAlの原子比が40:60のLi/Al合金を用い、正極に電解重合で製造したポリピロールを用い、電解液としてLiPF<sub>6</sub>電解質と、リン酸トリメチルの混合比が20容積%のリン酸トリメチルと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒からなるLiPF<sub>6</sub>の濃度が1モル/lの溶液を用い、第1図の実験セルを用いて電池のサイクルテストを行なった。

充放電の電流密度を2.0mA/cm<sup>2</sup>の一定電流で放電終止電圧を2.0Vに規定し、放電から始め、

次いで直ちに充電電流量を正極ポリピロールの繰り返し単位当りの分子量に対し25モル%相当(この電流量は、負極に用いたLi/Al合金の全リチウムの反応量の2/3に相当する。)にして、充放電を繰り返したところ、繰返し回数50回目の放電電圧と時間の関係は、第2図の(a)の曲線になった。その時の充放電効率率は98%であった。また、繰返し回数5回目の充電後、開回路にして24時間放置後放電を行なったところ、繰返し回数4回目の充放電効率率が99%であったのに対し、24時間の自己放電テストでの充放電効率率は96%であった。この電池の繰返し回数50回目の放電曲線から計算した正極及び負極の両電極と使用した電解液の重量に対するエネルギー密度は78W・hr/kgであった。なお、電池実験はすべて室温(20℃)で行なった。

##### 比較例 1

電解液の溶媒として従来公知のプロピレンカーボネートを単独で用いた以外は、両電極の物質及び重量等はすべて実施例1と全く同様の方法で実

験を行なったところ、繰返し回数50回目の放電電圧と時間の関係は、第2図の(b)の曲線になった。その時の充放電効率率は68%であった。また繰返し回数5回目の充電後、開回路にして24時間の自己放電テストを行なったところ、繰返し回数4回目の充放電効率率は92%であったのに対し、自己放電テストでの充放電効率率は88%であった。また、繰返し回数50回目の放電曲線から計算した正極・負極及び電解液の重量に対するエネルギー密度は51W・hr/kgであった。

##### 実施例 2

負極に、チーグラ-ナッタ触媒を用いて化学重合を行なって得たポリアセチレンに、あらかじめリチウムを電気化学的にアセチレンの繰返し分子当り、8モル%ドーピングしたものを用い、正極に市販のTiS<sub>2</sub>を用い、電解液としてLiBF<sub>4</sub>電解質と、リン酸トリエチルの混合比が10容積%のリン酸トリエチルと2-メチル-テトラヒドロフランの混合溶媒からなるLiBF<sub>4</sub>の濃度が1モル/lの溶液を用い、実施例1と同

セルを用いて電池のサイクルテストを行なった。

充放電の電流密度を  $5.0 \text{ mA/cm}^2$  の一定電流で放電終止電圧を  $0.5 \text{ V}$  に規定し、実施例 1 と同様放電から始めた。次いで、直ちに充電電気を負極ポリアセチレンに対し 8 モル % 相当 (この電気量は正極に用いた  $\text{TiS}_2$  に対して、放電時、インターカレートする量として計算すると、用いた  $\text{TiS}_2$  の 50 モル % に相当する。) にして充放電を繰り返したところ、繰返し回数 50 回目の充放電効率は 99% 以上であった。

また、実施例 1 と同様に繰返し回数 5 回目に 24 時間の自己放電テストを行なったところ、その時の充放電効率は 96% であった。

この電池の繰返し回数 50 回目の放電曲線から計算した正極及び負極の両電極と使用した電解液の重量に対するエネルギー密度は  $72 \text{ W} \cdot \text{hr/kg}$  であった。

#### 比較例 2

実施例 2 で用いた混合溶媒の代りに、2-メチルテトラヒドロフランの単独溶媒を用いた以外

電効率は 98% であった。続いて、26 回目のサイクルから、電池系の温度を  $40^\circ\text{C}$  に昇温させて温度を  $40^\circ\text{C}$  の一定に保ちながら充放電の繰返し実験を行なったところ、繰返し回数 30 回目の充放電効率は 98% であった。この時のエネルギー密度は  $72 \text{ W} \cdot \text{hr/kg}$  であった。さらに  $40^\circ\text{C}$  での自己放電率を調べるため、繰返し回数 35 回目の 24 時間の自己放電テストを行なったところ、その時の充放電効率は 93% であった。

#### 比較例 3

比較例 1 で用いた電池と全く同様の電池を構成し、実施例 3 と全く同様の条件で温度特性を調べた。

この電池の  $-30^\circ\text{C}$  での充放電効率は 97% であり、 $-30^\circ\text{C}$  でのエネルギー密度は  $57 \text{ W} \cdot \text{hr/kg}$  であった。

また、この温度で自己放電テストを行なった場合の充放電効率は 94% であった。さらに、 $40^\circ\text{C}$  での繰返し回数 30 回目の充放電効率は 81% であり、この時のエネルギー密度は  $46 \text{ W} \cdot \text{hr/kg}$  であった。

は、実施例 2 と全く同様の方法で電池のサイクルテストを行なった。

この電池の繰返し回数 5 回目の 24 時間の自己放電テストを行なったときの充放電効率は 92% であった。

また、この電池の繰返し回数 50 回目のエネルギー密度は  $58 \text{ W} \cdot \text{hr/kg}$  であった。

#### 実施例 3

実施例 1 で用いた電池と全く同様の電池を構成し、温度特性を調べるため、実施例 1 と同様の条件でサイクル 4 回目までは、室温 ( $20^\circ\text{C}$ ) で電池実験を行ない、続いて電池系を  $-30^\circ\text{C}$  に保持しながらサイクル 5 回目からは、電密、放電終止電圧は、室温時の実験と同様の条件で低温での充放電の繰返し実験を行なった。この電池の繰返し回数 20 回目の充放電効率は 99% 以上であり、また繰返し回数 20 回目の放電カーブから実施例 1 と同様の方法で計算したエネルギー密度は  $73 \text{ W} \cdot \text{hr/kg}$  であった。さらに、繰返し回数 25 回目に 24 時間の自己放電テストを行なったところ、この時の充放

また、繰返し回数 35 回目に自己放電テストを行なった時の充放電効率は 78% であった。

#### 比較例 4~8

実施例 1 において用いた混合溶媒の代わりに、表に示した溶媒を用いた以外は、実施例 1 と全く同様の方法で電池実験を行なった。その結果を表に示した。

表

比較例	溶 媒	繰返し回数 4 回目の充放 電効率 (%)	24 時間の自己 放電後の充放 電効率 (%)	繰返し回数 50 回 目のエネルギー密度 ( $\text{W} \cdot \text{hr/kg}$ )
4	テトラヒドロ フラン	74	62	28
5	アセトニトリル	初回から充放電効率は、殆んど 0 %		
6	1, 3-ジオキ ソラン	92	84	48
7	1, 2-ジメト キシエタン	91	84	46
8	リン酸トリメチ ル 50 容積 % + 1, 2-ジメト キシエタン 50 容積 %	95	90	53



## 実施例 4

実施例1で負極に用いたLi/A1合金の代わりにニッケル金網上に圧着成形したLi金属を用いた以外は、実施例1と全く同様の方法で実験を行なった。

但し、負極に用いたLi金属の量は、正極ポリピロールに25モル%のアニオンをドーピングする電気量の2倍の反応量に相当する重量を用いた。

この電池の繰返し回数4回目の充放電効率は、97%であり、24時間の自己放電テスト後のサイクル5回目の充放電効率は94%であった。

繰返し回数50回目の放電曲線から計算した、エネルギー密度は71W・hr/kgであった。

## 比較例 9

実施例4で溶媒として用いたリン酸トリメチルと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒の代わりに、プロピレンカーボネートを単独で用いた以外は、実施例4と全く同様の方法で実験を行なった。

この電池の繰返し回数4回目の充放電効率は90%であった。また24時間の自己放電テスト後のサ

ギー密度は79W・hr/kgであった。

## 比較例 10

実施例5で用いた溶媒に代わりに、テトラヒドロフランを比較実験用溶媒に用いた以外は実施例5と全く同様の方法で実験を行なった。

この電池の繰返し回数4回目の充放電効率は77%であり、24時間の自己放電テスト後のサイクル5回目の充放電効率は70%であった。

繰返し回数50回目の充放電効率は36%であり、その時の放電曲線から計算したエネルギー密度は28W・hr/kgであった。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一具体例である非水系二次電池の特性測定用電池セルの断面概略図であり、第2図は実施例1及び比較例1における繰返し回数50回目の放電電圧と放電時間との関係を示した図である。

- 1…負極用リード線      2…負極集電体  
3…負極  
4…多孔質ガラスセパレーター

イクル5回目の充放電効率は85%であった。

なお、この電池は、繰返し回数37回目ではほとんど放電ができなくなり、充放電効率は7%になった。

## 実施例 5

実施例4で、負極活性物質に用いたLi金属の代わりに、ポリアセチレン20重量%、金属A160重量%、Li金属20重量%を、アルゴンガス雰囲気下で乳ばちにより、均一に混合し、成型したものを、負極に用いた以外は実施例4と全く同様の方法で実験を行なった。

但し、負極に用いた複合電極のうち、Liの重量は正極に用いたポリピロールの繰返し単位当りの分子量に対し、25モル%をドーピングする電気量の1.2倍に相当する重量を使用した。

この電池の繰返し回数4回目の充放電効率は、99%であり、24時間の自己放電テスト後のサイクル5回目の充放電効率は98%であった。

繰返し回数50回目の充放電効率は99%を有し、繰返し回数50回目の放電曲線から計算したエネル

5…正極

6…正極集電体

7…正極リード線

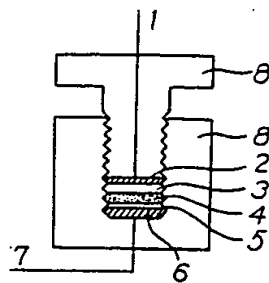
8…テフロン製容器

特許出願人 昭和電工株式会社

株式会社日立製作所

代理人 弁理士 菊地 祐一

第1図



第2図

